

WEST☐ **Generate Collection****Print**

L9: Entry 192 of 287

File: DWPI

Aug 23, 1985

DERWENT-ACC-NO: 1985-245909

DERWENT-WEEK: 198540

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Vinyl! chloride resin compsn. - contg. MMA polymers and acrylic! resin graft copolymer

PRIORITY-DATA: 1984JP-0015090 (February 1, 1984)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 60161449 A	August 23, 1985		005	
JP 92052295 B	August 21, 1992		005	C08L027/06

INT-CL (IPC): C08L 27/06; C08L 33/12; C08L 51/00; C08L 27/06; C08L 33/12; C08L 51/06

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60161449A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. comprises components (A), (B), (C) and (D). (A) is vinyl chloride resin which contains more than 80 wt.% vinyl chloride component 50-80 pts. wt. (B) is PMMA which contains 75-100 wt.% MMA component and 25-0 wt.% comonomer component, redn. viscosity 0.05-2 dl/g. 5-40 pts. wt. (C) is MMA polymer which contains 65-100 wt.% MMA component and 35-0 wt.% comonomer with redn. viscosity 2-18 dl/g. 1-15 pts. wt. (D) is graft copolymer which contains 30-80 wt.% acrylic resin and 70-20 wt.% acrylic acid alkyl ester, methacrylic acid alkyl ester, aromatic vinyl cpd. and/or cyano cpd. 5-30 pts. wt.

WEST☐ **Generate Collection** **Print**

L9: Entry 191 of 287

File: DWPI

Aug 23, 1985

DERWENT-ACC-NO: 1985-245910

DERWENT-WEEK: 198540

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: PVC resin compsn. - comprises vinyl chloride resin, PMMA and graft copolymer
contg. conjugate diene rubber and comonomer

PRIORITY-DATA: 1984JP-0015091 (February 1, 1984)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 60161450 A	August 23, 1985		005	
JP 93002701 B	January 13, 1993		005	C08L027/06

INT-CL (IPC): C08L 27/06; C08L 33/12; C08L 51/04; C08L 27/06; C08L 33/12; C08L 51/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60161450A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. comprises (100 pts. wt. total) (A) vinyl chloride resin contg. more than 80 wt.% vinyl chloride component: 50-80 pts. wt. (B) is methylmethacrylate polymer contg. 75-100 wt.% methyl methacrylate component, and 25-0 wt.% copolymerisable monomer component, of redn. viscosity is 0.05-2 dl/g: 5-40 pts., wt. (C) methylmethacrylate polymer contg. 65-100 wt.% methyl methacrylate component, and 35-0 wt.% copolymerisable monomer component, of redn. viscosity 2-18 dl/g: 1-15 pts. wt. and (D) graft copolymer contg. 30-80 wt.% conjugated diene rubber, and 70-20 wt.% of one or more of acrylic acid alkylester, methacrylic acid alkylester, aromatic vinyl and cyan cpd., 5-30 pts.

L Number	Hits	Search Text	DB	Time stamp
1	5727	mw/mn	USPAT; US-PGPUB	2003/03/21 15:19
2	5333	polydispersit\$	USPAT; US-PGPUB	2003/03/21 15:20
3	9794	mw/mn or polydispersit\$	USPAT; US-PGPUB	2003/03/21 15:20
4	1601	pvc[ab]	USPAT; US-PGPUB	2003/03/21 15:20
5	424	polyvinylchloride\$[ab]	USPAT; US-PGPUB	2003/03/21 15:21
6	2198	polyvinyl adj chloride[ab]	USPAT; US-PGPUB	2003/03/21 15:21
7	57	vinylchloride[ab]	USPAT; US-PGPUB	2003/03/21 15:21
8	2427	vinyl adj chloride[ab]	USPAT; US-PGPUB	2003/03/21 15:21
9	50	(mw/mn or polydispersit\$) and (pvc[ab] or polyvinylchloride\$[ab] or (polyvinyl adj chloride[ab]) or vinylchloride[ab] or (vinyl adj chloride[ab]))	USPAT; US-PGPUB	2003/03/21 15:30
10	5	(mw/mn or polydispersit\$) and (processing adj aid[ab])	USPAT; US-PGPUB	2003/03/21 15:32
11	201	(526/329.5).CCLS.	USPAT; US-PGPUB	2003/03/21 15:33
12	13	((526/329.5).CCLS.) and (mw/mn or polydispersit\$)	USPAT; US-PGPUB	2003/03/21 15:33

(FILE 'HOME' ENTERED AT 15:09:49 ON 21 MAR 2003)

FILE 'REGISTRY' ENTERED AT 15:09:57 ON 21 MAR 2003

L1 1 S 9002-86-2/RN
L2 1 S 9011-14-7/RN
L3 6362 S 80-62-6/CRN AND 2/NC

FILE 'CA' ENTERED AT 15:10:45 ON 21 MAR 2003

L4 0 S MW/MN
L5 4290 S "MW/MN"
L6 11880 S POLYDISPERSIT?
L7 15464 S L5 OR L6
L8 10 S L7 AND L1 AND L3
L9 532 S L7 AND L3 NOT L8
L10 2 S L9 AND PVC
L11 2 S L9 AND (PROCESSING(W)AID)

WEST Search History

DATE: Friday, March 21, 2003

Set Name Query

side by side

Hit Count Set Name

result set

<i>DB=USPT; PLUR=YES; OP=OR</i>		
L27	L26 and (l22 or l23) not l24	45 L27
L26	((525/227)!.CCLS.)	829 L26
<i>DB=DWPI; PLUR=YES; OP=OR</i>		
L25	((525/227)!.CCLS.)	0 L25
<i>DB=USPT; PLUR=YES; OP=OR</i>		
L24	l21 and (l22 or l23)	16 L24
L23	polydispersit\$	4507 L23
L22	mw/mn	4899 L22
L21	((525/239)!.CCLS.)	423 L21
<i>DB=DWPI; PLUR=YES; OP=OR</i>		
L20	l3 and l3 and (l17 or l18) not l19	73 L20
L19	l16 and (l17 or l18)	8 L19
L18	polydispers\$	1360 L18
L17	mw/mn	3021 L17
L16	L15 not l9	413 L16
L15	l5 and (l10 or l11 or l12 or l13 or l14)	491 L15
L14	mol adj weight	68405 L14
L13	mol adj wt	68405 L13
L12	molec\$ adj wt	57351 L12
L11	molec\$ adj weight	57351 L11
L10	viscosit\$ or mw	470138 L10
L9	L7 and l5	287 L9
L8	L7 and l5	287 L8
L7	((c08l027\$)!.IPC.)	18643 L7
L6	((c08l33/12\$)!.IPC.)	0 L6
L5	((c08l033/12\$)!.IPC.)	1985 L5
L4	((c08l033/012\$)!.IPC.)	3 L4
L3	((c08l033\$)!.IPC.)	20220 L3
L2	jp-10259286-\$.did.	1 L2
L1	jp-55007868-\$.did.	1 L1

END OF SEARCH HISTORY

L3 ANSWER 2 OF 2 CA COPYRIGHT 2003 ACS
 AN 93:9198 CA
 TI Extrusion of acrylic resins
 IN Hashimoto, Jun; Kumon, Kiyoshi; Shiga, Isamu
 PA Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC C08L033-12
 CC 37-2 (Plastics Fabrication and Uses)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 55007868	B4	19800121	JP 1978-81118	19780704 <--

AB Melt-extruded acrylic resins were prep'd. with reduced draw-down ratio by blending an acrylic resin with av. d.p. 1000-2000 with an acrylic resin with av. d.p. 4000-9000 and melt-extruding the blend through a die.

Thus,
 a blend of 100 parts of an acrylic polymer (av. d.p. 1000) contg. 10 wt.% Me acrylate (I) units and 25 parts of an acrylic polymer (av. d.p. 8500) contg. 10 wt.% I units was extruded at die temp. 250.degree. to give strands with die swell 6.2, compared with 2.5 for strands extruded from the acrylic polymer with av. d.p. 1000 only.

ST acrylic resin melt extrusion; die swell acrylic resin
 IT Acrylic polymers, uses and miscellaneous
 RL: USES (Uses)
 (melt extrusion of, with reduced draw-down ratio, blending of polymers in relation to)
 IT Extrusion of plastics and rubbers
 (of acrylic resin blends, with reduced draw-down ratio)

*MMA ?
 didn't
 translate*

WEST**End of Result Set**

Generate Collection

Print

L1: Entry 1 of 1

File: DWPI

Jan 21, 1980

DERWENT-ACC-NO: 1980-15554C

DERWENT-WEEK: 198009

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Acrylic! resin moulding mfr. - by admixing low mol. wt. acrylic! resin with low mol. wt. acrylic! resin, melting, kneading and extruding

PRIORITY-DATA: 1978JP-0081118 (July 4, 1978)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 55007868 A

January 21, 1980

000

INT-CL (IPC): B29F 3/00; C08L 33/12

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 55007868A

BASIC-ABSTRACT:

Process comprises (a) admixing 100 pts.wt. low mol.wt. acrylic resin with ave. polymerisation degree 1000-2000 with 5-50 pts.wt. of high mol.wt. acrylic resin having an ave. polymerisation degree of 4000-9000 in a melt-kneading stage; and (b) extruding the mixt.

Resin mixt. is used for mfg. flat plates, corrugated plates, pipes and rods.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—7868

⑬ Int. Cl.³
C 08 L 33/12
// B 29 F 3/00

識別記号

庁内整理番号
6779—4 J
7415—4 F

⑭ 公開 昭和55年(1980)1月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ アクリル樹脂成形材の製造方法

秦野市渋沢1260番地46

⑯ 特 願 昭53—81118

⑰ 発 明 者 志賀勇

⑱ 出 願 昭53(1978)7月4日

横浜市緑区田奈町23番地4号

⑲ 発 明 者 橋本淳

⑳ 出 願 人 三菱化成工業株式会社

横浜市港北区下田町368番地

東京都千代田区丸の内二丁目5
番2号

㉑ 発 明 者 公文潔

㉒ 代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

アクリル樹脂成形材の製造方法

2 特許請求の範囲

- (1) 平均重合度が1000~2000の範囲にある低分子量アクリル樹脂100重量部と平均重合度が4000~9000の範囲にある高分子量アクリル樹脂5~50重量部とを溶解混合し、次いでこれを押出成形することを特徴とするアクリル樹脂成形材の製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明はアクリル樹脂成形材の製造方法に関する。

従来、アクリル樹脂板を製造する方法として、平均重合度1000~2000の押出グレード用アクリル樹脂ペレットを押出機に供給し、押出機内でこれを溶解したのち、押出板用ダイスから連続的に押出し、押出された板を金属ロールにより一定速度で引き取って冷却する方法が知ら

れている。この方法によれば、アクリル樹脂板を効率良く生産することができるが、場合によっては、ダイからの樹脂の垂れ下り、いわゆるドロ・ダウンにより押出後の樹脂が変形したり、また、高い押出速度で成形を行なうと、樹脂成形材表面に肌荒れが生ずるなどの問題がある。

そこで、本発明者らは、これらの問題点もなく、アクリル樹脂成形材を製造する方法について検討した結果、押出成形用アクリル樹脂として、平均重合度の異なる2種のアクリル樹脂を特定の量比で溶解混合したのち、押出成形を行なえば、ドロ・ダウンを防止し、かつ、高い押出速度で樹脂成形材を製造し得ることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の目的は、押出成形時のドロ・ダウンを防止し、かつ、高い押出速度で工業的に有利にアクリル樹脂成形材を製造することであり、この目的は、平均重合度が1000~2000の範囲にある低分子量アクリル樹脂100重量部と、平均重合度が4000~9000の範囲

にある高分子量アクリル樹脂5〜50重量部とを溶解混合し、次いでこれを押出成形することによつて達成される。

次に本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられるアクリル樹脂は、メチルメタアクリレート、または、メチルメタアクリレートを主体とし、これと他のアクリル酸エステルとの共重合体である。メチルメタアクリレートと共重合させるアクリル酸エステルとしては、通常、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルメタアクリレート、ブチルメタアクリレートなどが用いられる。

メチルメタアクリレートと他のアクリル酸エステルとの共重合反応モル比(他のアクリル酸エステル/メチルメタアクリレート)は、大きいほど、溶解時の流動性は向上するが、耐熱性が低下するので、通常2.0以下、好ましくは0.1〜1.5の範囲から選ばれる。

アクリル樹脂は、重合開始剤の存在下、懸濁

重合法または塊状重合法により製造することができる。アクリル樹脂の重合度は、重合条件、特に、重合開始剤濃度および重合温度を制御することにより、あるいは、重合反応系に連鎖移動剤を添加し、その添加量を加減することにより調節することができる。

アクリル樹脂の平均重合度については、アクリル樹脂を30℃のアセトン溶液に約0.5重量%濃度になるように溶解し、この溶液の還元粘度をオストワルド粘度計によつて測定し、この測定値に基づき、下記(1)式および(2)式から算出することができる。

$$\eta_{sp}/C = [\eta](1 + 0.53[\eta]C) \dots (1)$$

$$[\eta] = 7.7 \times 10^{-4} \cdot (100 \cdot \bar{P})^{0.70} \dots (2)$$

ただし、 η_{sp} : 比粘度

C : 溶液濃度

η_{sp}/C : 還元粘度

$[\eta]$: 極限粘度

\bar{P} : 平均重合度

流 調

本発明方法では、上記方法で測定した平均重合度が、1000〜2000の範囲にある低分子量アクリル樹脂と、平均重合度が4000〜9000の範囲にある高分子量アクリル樹脂とを溶解混合する。低分子量アクリル樹脂の平均重合度が1000より小さいと、強度および耐熱性が低下し、2000より大きいと、成形時の流動性が低下する。一方、高分子量アクリル樹脂の平均重合度が4000より小さいと成形時のドロウダウンを防止することができず、逆に9000より大きいと、成形時の流動性が低下する。

低分子量アクリル樹脂と高分子量アクリル樹脂の混合量については、高分子量アクリル樹脂が多すぎると、溶解時の流動性が低下し、押出が困難となり、逆にその量が少ないと、成形時のドロウダウンおよび押出速度を高くした場合の樹脂表面肌荒れを防止することができない。従つて、高分子量アクリル樹脂の混合量は、低分子量アクリル樹脂100重量部に対して、5〜50重量部、好ましくは10〜20重量部で

ある。

本発明方法では、低分子量アクリル樹脂と高分子量アクリル樹脂を溶解し、両樹脂を均一に混合したのち、押出成形を行なう。

両樹脂を溶解混合するには、例えば、懸濁重合または塊状重合によつて得られた低分子量アクリル樹脂および高分子量アクリル樹脂の重合体を溶解混合し、これを押出用ペレットとするか、あるいは、低分子量アクリル樹脂のペレットと高分子量アクリル樹脂のペレットとを均一に混合し、次いで、低分子量アクリル樹脂と高分子量アクリル樹脂を混合したものを押出機に供給し、これを230〜250℃に加熱して溶解する。この^のち、プランジャまたはスクリーにより、溶解樹脂の押出成形を行なう。

押出成形では、ダイスの形状を選択することにより、平板、波板、パイプ、ロッドなどを製造することができる。

なお、押出成形時、必要に応じて樹脂に、染料などの添加剤を加えてもよい。

以上、説明したように、本発明方法によれば、押出成形時のドロウダウンを防止できるとともに、高い押出速度で押出成形することができ、さらに、従来法に比べ高荷重での押出成形が可能のため、樹脂の押出量を向上させ、高い生産効率でアクリル樹脂成形材を製造することができる。

次に、参考例および実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の参考例および実施例に限定されるものではない。

参考例1

メチルメタアクリレートとメチルアクリレートを、下記表1に示す割合で混合し、重合開始剤ジ-tert-ブチルパーオキシドの存在下、オートクレーブ中、150℃で2時間重合反応を行なった。冷却後、得られた反応混合物をメタノールで洗浄して未反応物を除去したのち、乾燥して、下記表1に示す重合体AおよびBを製造した。さらに、重合開始剤とともに連鎖移動

剤ラウリルメルカプタンを用いて、同様に、下記表1に示す重合体C、D、E、FおよびGを製造した。

このようにして製造した重合体の還元粘度を測定し、前記(1)式および(2)式に基づき、平均重合度を算出した。

表 1

重合体	メチルアクリレート含有量(重量%)	重合開始剤使用量	連鎖移動剤使用量	平均重合度
A	20	0.0015	0	8900
B	20	0.004	0	5450
C	10	0.004	0.03	3920
D	15	0.004	0.03	3730
E	20	0.004	0.03	3610
F	10	0.004	0.23	1000
G	5	0.004	0.23	1000

(注) 重合開始剤および連鎖移動剤の使用量は用いた全単量体重量に対する重量百分率で示す。

上記表1に示す各種重合体から2種選択し、これらを種々の割合で、樹脂混練機、ブラウンダー-プラスチックオーダー(西ドイツ、ブラウンダー社製)を用いて220℃で5分間混練した。

この混練物について、ダイスウェル、MI値(メルトインデックス)を測定し、また測定したMI値から流出量比を算出した。その結果を表2に示す。

なお、MI値はASTM D 1238の方法に準拠して直径2.095mm、長さ8.001mmのオリフィスを用い、荷重3.8kgおよび21.6kgにより測定した。(測定値はMI 3.8およびMI 21.6として表わす。単位: g/10分)

ダイスウェルは、上記条件で混練物を押出して得られる成形材の平均径(\bar{d})を測定し、これと上記オリフィス径(d_0)とから、 $(\bar{d})^3/d_0^3$ を算出した。

流出量比は、 $MI 21.6/MI 3.8$ により算出した。

番 号	アクリル樹脂				流動特性			ダイスウェル	
	高分子 量成分	低分子 量成分	低分子 量成分 割合 (注1)	重合 度比 (注2)	MI3.8 (g/10分)	MI 21.6 (g/10分)	流出 量比	3.8kg 荷重	21.6kg 荷重
1	C	F	25	3.3	2.10	41.8	19.9	1.3	1.9
2	C	G	25	3.9	0.92	18.1	19.7	1.2	1.9
3	D	F	25	3.2	2.60	58.5	23.5	1.3	2.0
4	D	G	25	3.7	1.90	33.4	17.6	1.2	2.3
5	E	F	25	3.1	3.10	68.2	22.0	1.2	2.0
6	E	G	25	3.6	1.40	25.2	18.0	1.2	1.9
7	B	F	25	4.6	2.40	88.2	20.1	1.5	2.2
8	B	F	11	4.6	3.70	70.7	19.1	1.1	1.8
9	B	F	43	4.6	1.50	34.2	22.8	1.6	2.8
10	A	F	25	7.6	1.40	28.7	20.5	1.4	3.7
11	A	F	11	7.6	2.20	43.1	19.6	1.7	3.7
12	A	F	43	7.6	0.70	18.4	24.3	1.4	3.0
13	A	F	100	7.6	0.17	5.44	32.0	1.3	2.5

(注1) 低分子量成分割合: 高分子量成分/100重量部に対して混合した低分子量成分の重量部

(注2) 重合度比: 高分子量成分の平均重合度/低分子量成分の平均重合度

表2より明らかなように、本発明に基づいて、高分子量アクリル樹脂と低分子量アクリル樹脂を溶解混合したものは、高荷重でのMI値およびダイスウエルの値が大きく、優れた押出成形性を有する。

参考例2

平均重合度1499のアクリル樹脂100重量部と平均重合度5450のアクリル樹脂25重量部とを230℃で、溶解混合し、次いで、流動性試験を行ない、溶解混合物のウェーブ状肌荒れ開始せん断速度を測定したところ、

1070(800⁻¹)であつた。

同様に、比較のため、上記低分子量成分のアクリル樹脂のウェーブ状肌荒れ開始せん断速度も測定したところ、130(800⁻¹)であつた。このことから明らかなように本発明に基づいて、高分子量アクリル樹脂と低分子量アクリル樹脂を溶解混合したものは、樹脂成形材表面の肌荒れの発生もなく、高い押出速度で押出成形を行なうことができる。

溶解後押出成形して、ストランド成形材を得た。

押出機の運転条件は、設定温度がホッパー部で230℃、溶解部で240℃、ダイスで250℃であり、また、スクリー回転数を種々変更して押出荷重を変化させ、各スクリー回転数に対応するダイスウエルの値を測定した。その結果を表4に示す。比較のため、上記低分子量成分のペレットのみを用いて押出成形した場合の例も表4に示す。

表 4

	押出機スクリー 回転数(RPM)	ダイス圧力 (kg/cm ²)	ダイスウエル
実施例1	10	30	3.0
	20	51	3.5
	40	62	5.5
	80	80	6.2
比較例1	10	38	1.7
	20	48	1.8
	40	60	2.4
	80	74	2.5

なお、流動性試験は、直径(R_{ss})2.095mm、長さ(L_{ss})8.001mmのノズルを有するフローテスターを用いて、溶解樹脂に荷重(Pkg)をかけて、ノズルから流出される樹脂量(Qcc/sec)を測定することにより行なつた。

これらの値からせん断応力($\sigma_s = PR/2L$)およびせん断速度($\dot{\gamma} = 4Q/\pi R^2$)を算出し、Pの増加すなわち $\dot{\gamma}_1$ の増加に伴い、溶解破線を起こす点でのせん断速度をウェーブ状肌荒れせん断開始速度として求めた。

実施例1

平均重合度1000、メチルアクリレート成分含有量10重量部のアクリル樹脂のペレット100重量部と平均重合度5500、メチルアクリレート成分含有量10重量部のアクリル樹脂のペレット25重量部とを溶解し、混練したのちペレット化した。次いでこれらを押出機(神戸製鋼株式会社製、緩圧縮スクリー、L/D=20、L:スクリー長さ D:シリンダー内径、圧縮比OR=3.2、ダイス径2.0mm)に供給し、

本発明方法によれば、押出機のスクリー回転数を変え、ダイス圧力を種々変更しても、ドロダウンを防止して押出成形を行なうことができ、また、得られた成形材の表面も滑らかであり、肌荒れは認められなかつた。

出 願 人 三菱化成工業株式会社

代 理 人 弁 理 士 長 谷 川 一 郎

ほか1名

WEST☐ **Generate Collection** **Print**

L9: Entry 194 of 287

File: DWPI

Jul 24, 1985

DERWENT-ACC-NO: 1985-219505

DERWENT-WEEK: 198536

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Vinyl! chloride resin compsn. with improved processability - contains methyl methacrylate! polymer cpds., for vacuum moulding

PRIORITY-DATA: 1983JP-0245216 (December 28, 1983)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 60139739 A	July 24, 1985		004	
JP 92080939 B	December 21, 1992		005	C08L027/06

INT-CL (IPC): C08L 27/06; C08L 33/12; C08L 27/06; C08L 33/12

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60139739A

BASIC-ABSTRACT:

The compsn. comprises (A) 50-95 pts.wt. of vinyl chloride type resin contg. at least 80 wt.% of vinyl chloride component, (B) 4-49 pts.wt. of methyl methacrylate type polymer consisting of 75-100 wt.% of methyl methacrylate component and 25-0 wt.% of copolymerisable monomer component, and having reduced viscosity 0.05-2 dl/g and (C) 1-15 pts.wt. of methyl methacrylate type polymer consisting of 65-100 wt.% of methyl methacrylate component and 35-0 wt.% of copolymerisable monomer component and having reduced viscosity 2-18 dl/g. The total of (A), (B) and (C) component is 100 pts.wt..

The copolymerisable monomer component of (B) and (C) is ethyl acrylate and butyl acrylate.

USE/ADVANTAGE - As the compsn. contains methyl methacrylate type polymer (B) and (C) a large amt. such as 5-50 pts.wt. in total of component (B) and (C) can be compounded without raising metl viscosity. It has improved heat distortion resistance and processability. Sec. processability such as vacuum moulding property is improved.

L1 ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2003 ACS
 AN 104:6682 CA
 TI Vinyl chloride resin compositions
 IN Narita, Toshito
 PA Mitsubishi Rayon Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08L027-06
 ICI C08L027-06, C08L033-12
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 60139739	A2	19850724	JP 1983-245216	19831228 <--
	JP 04080939	B4	19921221		
PRAI	JP 1983-245216		19831228		
AB	Comps. with good heat distortion resistance and vacuum moldability comprise polymers contg. .gtoreq.80% vinyl chloride 50-85, polymers [reduced viscosity (rv) 0.05-2 dL/g] contg. 75-100% Me methacrylate (I), and polymers (rv 2-18 dL/g) contg. 65-100% I 1-15%. Thus, a blend of PVC (d.p. 800) 70, I polymer (rv 0.4) 25, and 2:13:85 acrylonitrile-Bu acrylate-I polymer (rv 6) 5 parts was mixed with Sn mercaptide, Bu stearate, and montan wax. The blend had heat distortion temp. 77.7.degree., extrudability load 7.5 A, and vacuum moldable depth .gtoreq.90 mm, vs. 78.5, 21.3, and 50, resp., when the I homopolymer had rv 3.				
ST	PVC blend heat resistance; vacuum molding PVC blend; methacrylate polymer blend PVC; acrylate copolymer blend PVC; acrylonitrile copolymer blend				
PVC					
IT	Plastics, molded				
	RL: USES (Uses)				
	(PVC-methacrylate polymer blends, vacuum-moldable and heat-resistant)				
IT	9010-88-2	9011-14-7	25852-37-3	25931-51-5	27340-76-7
	RL: USES (Uses)				
	(PVC blends, vacuum-moldable and heat-resistant)				
IT	9002-86-2				
	RL: USES (Uses)				
	(methacrylate polymer blends, vacuum-moldable and heat-resistant)				

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-139739

⑬ Int. Cl.⁴
C 08 L 27/06
//C 08 L 27/06
33:12

識別記号 庁内整理番号
7349-4J

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物

⑯ 特 願 昭58-245216

⑰ 出 願 昭58(1983)12月28日

⑱ 発 明 者 成 田 俊 人 川崎市多摩区登戸3816番地 三菱レイヨン株式会社内
⑲ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
⑳ 代 理 人 弁理士 津 国 肇

明 細 書

1. 発明の名称

塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(A) 塩化ビニル成分を80重量%以上含む塩化ビニル系樹脂: 50~85重量部

(B) メタクリル酸メチル成分75~100重量%とこれと共重合可能な単量体成分25~0重量%からなり、かつその還元粘度が0.05~2 dl/gであるメタクリル酸メチル系重合体: 4~48重量部

(C) メタクリル酸メチル成分65~100重量%とこれと共重合可能な単量体成分35~0重量%からなり、かつその還元粘度が2~18 dl/gであるメタクリル酸メチル系重合体: 1~15重量部から構成され、(A)~(C)の合計量が100重量部であることを特徴とする塩化ビニル系樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は、耐熱変形性及び加工性が優れた塩化

ビニル系樹脂組成物に関する。

〔従来技術の問題点〕

従来から、塩化ビニルは、安価であって、難燃性、耐薬品性など多くの長所を有する樹脂として汎用されているものの、耐衝撃性、加工性及び耐熱変形性が劣るという欠点があった。

そこで、かかる耐衝撃性を改良するために、いわゆるMBS樹脂などの改質剤を添加する方法が開発された。また、加工性を改良すべく、主に、還元粘度が3以上の高分子量のアクリル系ポリマーを添加していた。更に、耐熱変形性を改質するために、特公昭45-24887号公報及び特公昭48-18101号公報に示される、 α -メチルスチレン系共重合体の添加が提案された。

しかしながら、耐熱変形性と同時に加工性も改質することは困難であった。例えば、上記の α -メチルスチレン系共重合体を用いた場合は、耐熱変形性は改質できるものの、加工性の点で未だ問題が残されていた。

〔発明の目的〕

本発明は、塩化ビニル樹脂本来の特性を維持したまま、更に耐熱変形性及び加工性にも優れた塩化ビニル系樹脂組成物を提供することを目的とする。

【発明の概要】

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、

(A) 塩化ビニル成分を80重量%以上含む塩化ビニル系樹脂：50～85重量部

(B) メタクリル酸メチル成分75～100重量%とこれと共重合可能な単量体成分25～0重量%からなり、かつその還元粘度が0.05～2 dl/gであるメタクリル酸メチル系重合体：4～49重量部

(C) メタクリル酸メチル成分65～100重量%とこれと共重合可能な単量体成分35～0重量%からなり、かつその還元粘度が2～18 dl/gであるメタクリル酸メチル系重合体：1～15重量部から構成され、(A)～(C)の合計量が100重量部であることを特徴とする。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明における塩化ビニル系樹脂(A)は、塩

化ビニル単独重合体、又は、塩化ビニル成分と20重量%以内の他の共重合可能な単量体成分との共重合体である。これらの単独重合体及び共重合体は、単独で又は混合して用いられる。共重合可能な単量体成分としては、例えば、酢酸ビニル、エチレン、プロピレンなどが挙げられるが、その共重合体中に占る割合は20重量%以内である。20重量%を超える場合には、本発明の目的である耐熱変形性を付与することが困難となるため好ましくない。なお、塩化ビニル系樹脂(A)は、JIS K-6721で規定される平均重合度800～1100のものが、成形上好ましい。

本発明におけるメタクリル酸メチル系重合体(B)は、メタクリル酸メチル単独重合体、又は、メタクリル酸メチル成分と25重量%以内の他の共重合可能な単量体成分との共重合体である。これらの単独重合体及び共重合体は、単独で又は混合して用いられる。なお、メタクリル酸メチル系重合体(B)は、その0.1gを100mlのクロロホルムに溶解した溶液を25℃にて測定したときの

還元粘度(η_{sp}/c)が、0.05～2 dl/g、好ましくは0.3～0.8の範囲内にあることが必要である。還元粘度が0.05未満の場合は、本発明の目的である耐熱変形性を付与することが困難となるため好ましくない。

メタクリル酸メチル系重合体(B)における共重合可能な単量体成分としては、例えば、炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル、ステレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリルなどが挙げられるが、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルなどが好ましい。その共重合体中に占る割合は25重量%以内、好ましくは10重量%以内であるが、25重量%を超えると、本発明の目的である耐熱変形性を付与することが困難になるため好ましくない。

本発明におけるメタクリル酸メチル系重合体(C)は、メタクリル酸メチル単独重合体、又は、メタクリル酸メチル成分と35重量%以内の他の共重合可能な単量体成分との共重合体である。これらの単独重合体及び共重合体は、単独で又は

混合して用いられる。なお、メタクリル酸メチル系重合体(C)は、その0.1gを100mlのクロロホルムに溶解した溶液を25℃にて測定したときの還元粘度(η_{sp}/c)が、2～18 dl/g、好ましくは2～12の範囲内にあることが必要である。還元粘度が18を超える場合は、得られる樹脂組成物を成形する際の負荷が大になり、加工性が低下するため好ましくない。

メタクリル酸メチル系重合体(C)における共重合可能な単量体成分としては、例えば、炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル、ステレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリルなどが挙げられるが、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルなどが好ましい。その共重合体中に占る割合は35重量%以内、好ましくは5～25重量%の範囲であるが、35重量%を超えると、本発明の目的である耐熱変形性を付与することが困難になるため好ましくない。

以上の含有成分からなる本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、前記した塩化ビニル系樹脂(A)

を50～85重量部、メタクリル酸メチル系重合体(B)を4～19重量部、メタクリル酸メチル系重合体(C)を1～15重量部、それぞれ配合してなるものである。ここで、(A)～(C)の合計量は100重量部である。塩化ビニル系樹脂(A)の配合量が50重量部未満の場合には、可燃性、耐薬品性などの塩化ビニル系重合体が本来有する特性が損なわれてしまうため好ましくなく、メタクリル酸メチル系重合体(B)の配合量が4重量部未満の場合には耐熱変形性付与の効果が十分でないため好ましくない。また、メタクリル酸メチル系重合体(C)の配合量が1重量部未満では、得られる樹脂組成物の真空成形性、圧空成形性、深絞り成形性及び肉厚均一性に対する効果が不十分となり、一方、15重量部を超えると、得られる樹脂組成物を成形する際の負荷が大になり、加工性が低下するため好ましくない。

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物には、上記した(A)～(C)成分の他に、必要に応じて、熱安定剤、光安定剤、滑剤、充填剤、染料料又は可

塑剤などを添加してもよい。

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、例えば、シート、プレートなどの真空成形分野の成形材料として使用することができる。

〔発明の効果〕

本発明の最大の特徴は、還元粘度が0.05～2であるメタクリル酸メチル系重合体(B)、及び、還元粘度が2～18であるメタクリル酸メチル系重合体(C)を併用したことである。即ち、従来から加工性改質剤として用いられている高分子量のアクリル系ポリマーは、樹脂組成物の熔融粘度を上げてしまうため高配合量とすることはできず、そのため加工性を十分に改質することが困難であったのに対し、本発明ではメタクリル酸メチル系重合体(B)とメタクリル酸メチル系重合体(C)とを併用しているため、樹脂組成物の熔融粘度をさほど上げることなく、(B)成分及び(C)成分の合計量で5～50重量部という高添加量の配合が可能となり、耐熱変形性に加えて加工性をも著しく向上させることができた。更には、

(B)成分及び(C)成分の併用により、驚くべきことに、真空成形性などの二次加工性についても著しく向上させることができた。

〔発明の実施例〕

以下の実施例及び比較例において、「部」とはすべて「重量部」を表す。

実施例1～5及び比較例1～4

攪拌機付反応容器に、蒸留水 250部、オレイン酸カリウム 1.0部、過硫酸カリウム 0.5部及び表1に示した単量体並びにtert-ドデシルメルカプタンをそれぞれ投入し、80℃で5時間重合反応させた。反応終了後、得られたラテックスを凝固、洗浄、乾燥して、各種のメタクリル酸メチル系重合体(B)を得た。

一方、攪拌機付反応容器に、蒸留水 250部、オレイン酸カリウム 1.0部、過硫酸カリウム 0.5部及び表1に示した単量体並びにtert-ドデシルメルカプタンをそれぞれ投入し、50℃で10時間重合反応させた。反応終了後、得られたラテックスを凝固、洗浄、乾燥して、各種のメタクリル酸メチ

ル系重合体(C)を得た。

上記反応で得た各種のメタクリル酸メチル系重合体(B)25部及び各種のメタクリル酸メチル系重合体(C)5部、並びにポリ塩化ビニル(平均重合度 800)70部、ジブチルスズメルカプチド 2.0部、ステアリン酸ブチル 0.5部及びモンタンワックス 0.5部を混合し、しかる後、内径40mmの押出機を用いて、3mm厚の各種シートを成形した。押出機のシリンダー及びダイス温度は185℃であった。

以上の各種シートの耐熱変形性、押出成形性及び二次成形性について評価し、得られた結果を表1に併記した。なお、耐熱変形性は、ASTM D 648(1820 KPa)により測定した。押出成形性は、内径40mmの押出機の負荷(アンペア)で示した。また、二次成形性については、真空成形機を用い、内径80mm、底へ向ってのテーパ角が5°で深さが可変のカップ状モデル木型を使用して、140℃、真空度 870mmHgの条件で成形したときの成形可能な深さを測定することにより評価した。

表 1

	実 施 例					比 較 例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
メタクリル酸メチル(部)	100	85	80	100		100	70	100	
アクリル酸エチル(部)	-	5	5	-		-	30	-	
スチレン(部)	-	-	5	-		-	-	-	
1,2-ジシメルカブタン(部)	1.0	2.0	0.5	1.0		0.01	1.0	1.0	
η_{sp}/c^*	0.4	0.3	0.8	0.4		3	0.2	0.4	
メタクリル酸メチル(部)		85		90	75		85	85	80
アクリル酸ブチル(部)		13		10	25		13	13	40
アクリロニトリル(部)		2		-	-		2	2	-
1,2-ジシメルカブタン(部)		0.005		0.01	0.001		0.005	0.1	0.005
η_{sp}/c^*		6		3	9		6	1.5	4
熱 変 形 温 度(°C)	77.7	76.7	76.5	78.2	73.0	78.5	65.2	76.8	87.5
40mmφ押出機負荷(A)	7.5	7.3	7.2	7.5	7.0	21.3	8.4	7.0	7.0
真空成形可能な深さ(mm)	80以上	80以上	80以上	80以上	80以上	50	80以上	70	80以上

* η_{sp}/c は濃度であり、本文で説明した方法により測定した。

実施例 6 ~ 8 及び比較例 5 ~ 8

実施例 1 で得たメタクリル酸メチル系重合体 (B) 及びメタクリル酸メチル系重合体 (C) とポリ塩化ビニル (平均重合度 800) の配合部数を表 2 の如く変更したこと以外は、実施例 1 と同様にしてシートを成形し、その評価を行った。得られた結果を表 2 に併記した。

表 2

	実 施 例			比 較 例			
	6	7	8	5	6	7	8
メタクリル酸メチル系重合体(B)(部)	7	15	30	2	60	25	20
“(C)(部)	3	5	10	2	5	0	20
ポ リ 塩 化 ビ ニ ル(部)	90	80	80	88	35	75	60
熱 変 形 温 度(°C)	70.5	74.3	79.8	83.8	84.4	78.2	72.8
40mmφ押出機負荷(A)	8.8	7.2	8.8	6.7	14.5	7.3	20.5
真空成形可能な深さ(mm)	80以上	80以上	80以上	30	80以上	70	40
燃 性 *	◎	◎	○	◎	×	◎	○

* 燃性 ◎ 「UL規格 94 V-テスト」 V-0に相当

○ “ V-1に相当

× “ 不合格に相当